

PHOTOGRAPHIC FILM TITLING INK

Patent number: DE2136055
Publication date: 1972-01-27
Inventor:
Applicant:
Classification:
- International: C08F29/42
- european: C09D11/00C; C09D11/02; G03C11/02
Application number: DE19712136055 19710719
Priority number(s): US19700056708 19700720

Also published as:

US3687887 (A1)
GB1337487 (A)
FR2100449 (A5)

Report a data error here

Abstract not available for DE2136055

Abstract of corresponding document: **US3687887**

A jet printing ink composition having application onto a film base, as in the titling of film or photographic negatives with alphanumeric or other characters in which the ink composition is an aqueous system containing 1-5 percent by weight of a dissolved styrene-maleic anhydride resin, 3-20 percent by weight of glycol ethers and up to 4 percent by weight carbon black in suspension or 1-4 percent orthochromatic dyes in solution, or both, plus additives such as tinting dyes.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Best Available Copy

⑤1

Int. Cl. 3:

C 09 D 11/00

C 09 D 11/02

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES PATENTAMT



⑪

Patentschrift 21 36 055

⑫

Aktenzeichen: P 21 36 055.4-43

⑬

Anmeldetag: 19. 7. 71

⑭

Offenlegungstag: 27. 1. 72

⑮

Bekanntmachungstag: 16. 8. 73

⑯

Ausgabetag: 29. 1. 81

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

⑰

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

20. 7. 70 V.St.v.Amerika 56708

⑳

Bezeichnung: Tinte oder graphische Farben

㉑

Patentiert für: A. B. Dick Co., Niles, Ill. (V.St.A.)

㉒

Vertreter: Wuesthoff, F., Dr.-Ing.; Pechmann, E. Frhr. von, Dr.;
Behrens, D., Dr.-Ing.; Goetz, R., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

㉓

Erfinder: Zabiak, Daniel M., River Grove, Ill. (V.St.A.)

㉔

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-PS 7 67 055

GB 11 64 787

GB 11 19 662

In Betracht gezogene ältere Anmeldungen:

DE-OS 21 32 324

DE-OS 20 46 491

DE 21 36 055 C 3

Rest Available Copy

Patentansprüche:

1. Tinte zur Aufbringung von alphanumerischen Buchstaben auf Film oder Filmträger durch Strahldrucken, gekennzeichnet durch eine wäßrige Masse, enthaltend 1 bis 5 Gewichtsprozent eines wasserlöslichen, organischen, harzartigen Bindemittels, 3 bis 20 Gewichtsprozent eines wasserlöslichen Glykoläthers oder Polyols, 1 bis 4 Gewichtsprozent orthochromatischen Farbstoff und 0 bis 4 Gewichtsprozent Ruß in Dispersion sowie geringe Mengen übliche Zusätze.

2. Tinte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein solubilisiertes Styrol-Maleinsäureanhydridharz oder ein wasserlösliches carboxyliertes Polyvinylacetat ist und gegebenenfalls bis zur gleichen Menge mit einem Acrylsäureharz gestreckt ist.

3. Tinte nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Zusätze in Form von Dioxin, Methylpyrrolidin, Morpholin und Farbstoffen enthalten sind.

4. Tinte nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Glykoläther 8 bis 20 Gewichtsprozent beträgt.

5. Tinte nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der gesamte Farbstoffgehalt 2 bis 8 Gewichtsprozent beträgt.

Die Erfindung betrifft Tinten oder graphische Farben für das »Strahldrucken« auf Filmträger, insbesondere zur Aufbringung von alphanumerischen Buchstaben auf Filmträger oder photographische Negative zur Beschriftung oder Anbringung von Titeln nach einem Druck- oder Beschriftungsverfahren, bei dem die Tinte oder die Druckplatte in Form eines Strahls aufgetragen wird.

Die übliche Technik für die automatische Beschriftung von Bildern eines Kamerafilms bedient sich einer Tinte oder Druckfarbe, die durch Aufschlagen von Typen aufgebracht wird, wodurch es jedoch zu einer Verformung des Films kommen kann, oder auch einer elektrostatischen Methode, wobei das Bild mit einem trocknen Toner entwickelt wird, der ein Negativ, welches Verschmutzungen und Kratzer an der Oberfläche zeigt, ergibt. Diese Schwierigkeiten lassen sich vermeiden bei Anwendung von Tinten oder Druckfarben, die — ohne mit der zu beschriftenden Fläche in Berührung zu kommen — aufgebracht werden können in der Art eines Tintenstrahls unter Anwendung verschiedener Druckvorgänge. Übliche für das Strahldrucken oder bedrucken verwendbare Tinten oder Farben, enthaltend schwarze Farbstoffe, eignen sich jedoch nicht zur Beschriftung von photographischen Negativen infolge ihrer Lichtdurchlässigkeit für den Spektralbereich 360 bis 560 nm, was der spektralen Empfindlichkeit von photographischen Kopierpapieren entspricht.

Aus der britischen Patentschrift 11 64 787 sind Druckfarben für den Rotationsdruck in Form einer Harz-in-Wasser-Emulsion bekannt. Als Lösungsmittelsystem wird unter anderem Glykolacetat angewandt, welches jedoch keine Berührungspunkte mit den erfindungsgemäßen Glykoläthern oder Polyolen hat. Es

sind bereits aus der deutschen Patentschrift 7 67 055 Druckfarben für den Tiefdruck bekannt, die Phenolharze enthalten, welche alkohol- oder toluollöslich, nicht jedoch wasserlöslich sind. Aus der britischen Patentschrift 11 19 662 sind schnell trocknende Druckfarben bekannt, in denen bereits eine gewisse Menge an Glykoläthern zur Anwendung gelangte. Diese bekannten Druckfarben sind für Anwendungsgebiete gedacht, die sich grundlegend von dem Gebiet unterscheiden, auf dem die erfindungsgemäßen Tinten angewandt werden sollen. Durch die unterschiedliche Endanwendung werden auch unterschiedliche Anforderungen an die Druckfarben gestellt, als sie bei dem in Rede stehenden Gebiet erforderlich sind.

Die Erfindung betrifft nun neue Tinten der Farbstoffe zum Bedrucken oder Beschreiben eines Filmträgers oder Films durch Strahldrucken alphanumerischer Buchstaben auf einen photographischen Film, welche ausreichend intensiv blaue oder schwarze Farbe aufweisen, so daß sie auch sichtbar sind bei Beleuchtung im Dunkelraum, die gute Haftung auf dem Trägermaterial aus Gelatine oder Kunststoff besitzen und die sich zu der Beschriftung in sauberer Art und ohne Aufbringung durch Berührung anwenden lassen, schließlich die keine Veranlassung zu einer Verstaubung oder Zerkatzung der Filmoberfläche geben, was ja für die Entwicklung elektrostatischer Bilder der Fall ist, und die schließlich auch zu keiner Deformation des Filmträgers führen, die schnell trocknen oder bei denen die Trocknung durch Infrarot- oder Mikrowellenbestrahlung ohne Zerstörung des Filmträgers beschleunigt werden kann, die Beschriftungen und Informationen ergeben, welche gegenüber Freon, Alkohole, Kohlenwasserstofflösungsmitteln beständig sind und daher ein Reinigen des Films ohne Zerstörung der Beschriftung oder dessen Beschädigung ermöglichen. Die erfindungsgemäßen Tinten sind nicht giftig, nicht entflammbar und sicher in der Anwendung und lassen sich lange Zeit infolge ihrer Stabilität lagern.

Die erfindungsgemäßen Tinten oder Druckfarben enthalten 1 bis 5 Gewichtsprozent wasserlösliches Harzbindemittel (Trockengewicht), 3 bis 20% wasserlöslichen Glykoläther, 0 bis 4 Gewichtsprozent Ruß in wäßriger Suspension, 1 bis 4 Gewichtsprozent orthochromatische Farbstoffe und gegebenenfalls 1 bis 4 Gewichtsprozent Farbstoffe zum Tönen, Rest Wasser und gegebenenfalls geringe andere Zusätze.

Als Harzbinder verwendet man vorzugsweise Mischpolymere auf der Basis von Styrol und Maleinsäureanhydrid. Diese Harze sind im allgemeinen als trockene Produkte verfügbar und lassen sich hydrolysieren oder auf andere Weise solubilisieren, so daß man eine Lösung in etwa von 15 Gewichtsprozent Harz, 42 Gewichtsprozent einer 28%igen Ammoniumhydroxidlösung und 808 Gewichtsprozent Wasser erhält.

Diese Lösung wird in einer solchen Menge angewandt, daß das berechnete Harztrockengewicht obiger Zusammensetzung erreicht wird. An Stelle des Styrolmaleinsäureanhydridharzes kann man auch andere wasserlösliche Produkte, wie carboxylierte Polyvinylacetate, anwenden.

Die Harzkomponente der Masse dient nicht nur zur Fixierung der aufgetragenen Information auf dem Filmträger, sondern scheint auch in unerwarteter Weise zur Suspension der Rußteilchen in der Druckfarbe und damit zur Verbesserung der Farbintensität beizutragen. Der Harzanteil (Trockengewicht) innerhalb der Tinte kann zwischen 1 und 5% schwanken, bevorzugt wird

jedoch 1 bis 3% im Hinblick auf die Viskosität der Masse. Die Harzkomponente kann bis hinaus zu 100% durch Kombination mit anderen harzartigen Produkten, wie Polyacrylharzlösungen oder anderen wasserlöslichen, mit den Styrolmaleinsäureanhydridharzen verträglichen Produkten gestreckt werden.

Die Glykoläther sind in der erfindungsgemäßen Masse wesentlich. Ohne diese hebt sich die aufgebrachte Information vom Filmträger ab. Die Glykoläther wirken auch in der Art eines Feuchthaltemittels, die ein Austrocknen der Druckfarbe in der Spritzdüse während normaler Zeiten verhindern und damit alle Schwierigkeiten durch Verstopfen der Öffnung verhindern. Beispiele für diese Glykoläther sind Äthylenglykoläther und Diäthylenglykoläther wie Äthylenglykol-methyl-, -äthyl-, -butyl-, -hexyläther, Diäthylenglykol-methyl-, -äthyl-, -butyläther, Propylen-, Dipropylen- und Tripropylen-glykol-methyläther, Äthoxy- oder Methoxy-triglykol. Die erwähnten Glykoläther oder Polyole können in einem Mengenanteil von 3 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 8 bis 15%, in der erfindungsgemäßen Tinte enthalten sein. Als Polyole sind brauchbar Äthylen-, Diäthylen-, Propylen-, Dipropylen-, Tripropylen-, Triäthylen-, Hexylenglykol, Glycerin und niedere Äthylenglykole.

Als Farbstoff kann man eine Rußdispersion in Anteilen bis zu 4 Gewichtsprozent, berechnet auf Trockengewicht Ruß, anwenden oder auch eine wäßrige Lösung von orthochromatischen Farbstoffen in Mengenverhältnissen von 1 bis 4 Gewichtsprozent, bevorzugt wird jedoch eine Rußdispersion als auch eine Farbstofflösung angewandt.

Der Anteil an Rußdispersion ist auf insgesamt nicht mehr als 4 Gewichtsprozent beschränkt, da es sonst zu einem Verstopfen der Düse und zu einer unerwünschten Erhöhung der Viskosität der Tinte kommt, wenn größere Rußanteile vorliegen.

Die orthochromatischen Farbstoffe, die als Trübungsmittel in der Tinte wirken, können Farbstoffe wie Säuregelb 23 (C.I. 19140), Säuregelb 36 (C.I. 13065), Säurerot 73 (C.I. 27290) sein. Man kann auch eine Kombination von gelben und roten Farbstoffen anwenden, dann benötigt man keinen Ruß, da diese Kombination eine ausreichende Undurchlässigkeit innerhalb des sensibilisierten Spektralbereichs von 360 bis 560 nm. der meisten Kopierpapiere besitzt. Diese Kombination liefert jedoch Gelborange-Informationen, die praktisch unsichtbar sind in der Dunkelkammer, so daß man Direktschwarz 38 oder Säureschwarz 1 anwendet, um den Orange-Farbeindruck in das auch im Dunkelraum sichtbare Schwarz zu ändern. Die Farbstoffe können in verschiedenen Kombinationen angewandt werden, jedoch soll die Gesamtmenge 8 Gewichtsprozent nicht überschreiten und liegt vorzugsweise bei 2 bis 4 Gewichtsprozent.

Die Erfindung wird an folgenden Beispielen erläutert. Die Mengenangaben sind — wenn nicht anders angegeben — immer auf Gewichtsprozent (Trockengewicht) berechnet.

Beispiel 1

- 1% Styrol-Maleinsäureanhydrid-Harz,
- 1% Acrylharz (5% einer 20%igen Lösung),
- 8% Diäthylenglykol-monomethyläther,
- 4% Diäthylen-glykol-monobutyläther-acetat,
- 2% Direktschwarz 38 (C.I. 30235),
- 0,5% Säureschwarz 1 (C.I. 20470),
- 0,75% Säuregelb 36 (C.I. 13065),

- 0,75% Säurerot 73 (C.I. 27290),
- 0,1% Dioxin,
- 0,5% Morpholin,
- 1% Methylpyrrolidon,
- Rest Wasser.

Beispiel 2

- 1% Styrol-Maleinsäureanhydrid-Harz,
- 1% Acrylharz,
- 8% Diäthylenglykol-monomethyläther,
- 4% Diäthylen-glykol-monobutyläther-acetat,
- 2% Direktschwarz 38 (C.I. 30235),
- 0,5% Säureschwarz 1 (C.I. 20470),
- 0,75% Säuregelb 36 (C.I. 13065),
- 0,75% Säurerot 73 (C.I. 27290),
- 0,1% Dioxin,
- 0,5% Morpholin,
- 1% Methylpyrrolidon,
- Rest Wasser.

Beispiel 3

- 1% Polyvinylacetat,
- 8% Diäthylenglykol-monomethyläther,
- 4% Diäthylen-glykol-monobutyläther-acetat,
- 0,5% Rußdispersion,
- 2% Direktschwarz 38 (C.I. 30235),
- 0,5% Säureschwarz 1 (C.I. 20470),
- 0,75% Säuregelb 36 (C.I. 13065),
- 0,75% Säurerot 73 (C.I. 27290),
- Rest Wasser.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Tinten wird das Harz zuerst in wäßrige Lösung gebracht, die weiteren Zusätze zugesetzt und das Ganze sorgfältig gemischt und restliche Feststoffe abfiltriert, z. B. durch ein Mikrofilter 1,2 µm, damit keine restlichen Feststoffe die Strahldüse verstopfen können.

Die Tinten der Beispiele 1 bis 3 haben eine Viskosität von etwa 2 cP bei 25°C, einen spezifischen Widerstand zwischen 100 und 150 Ω cm bei Oberflächenspannung zwischen 35 und 40 dyn/cm. Die besten Ergebnisse erhält man mit einer Viskosität zwischen etwa 1 und 4 cP bei 25°C und einem spezifischen Widerstand von weniger als 5000 Ω cm.

Wird mit Hilfe eines Strahls auf photographische Negative die Aufbringung von Informationen od. dgl. vorgenommen, so ergeben die Tinten der Beispiele 1 bis 3 eine optische Dichte von zumindest 1,35. Höhere optische Dichten kann man erreichen bei höherer Farbstoff- oder Pigmentkonzentration, wenn dies wünschenswert ist. Die erfindungsgemäßen Tinten lassen sich hervorragend anwenden beim Beschriften oder Identifizieren von Filmen von photographischen Negativen mit Hilfe des sogenannten »Strahldruckverfahrens«. Die Tinten lassen sich durch entsprechende Vorrichtungen in Form von alphanumerischen Buchstaben zur Identifizierung eines Bildausschnittes in einer speziellen Reihe anwenden. Darüber hinaus ist die Tinte ausreichend opak gegenüber dem beim Kopieren benutzten Licht, so daß die Informationen weiß auf schwarzem Hintergrund des Kopierpapiers erscheinen.

Die erfindungsgemäßen Tinten lassen sich auch auf einem Filmträger, wie Cellulosetriacetat oder Polyesterharze, auch Celluloseacetatbutyrat und Polycarbonatharze anwenden. Besonders zweckmäßig ist die Aufbringung auf die Schichtseite des photographischen Negativs, nämlich die mit Gelatine oder einem anderen hydrophilen Kolloid beschichtete Seite des Filmträgers.

21 36 055

5

Dioxin, Morpholin, Methylpyrrolidon und die tönenden Farbstoffe sind keine wesentlichen Komponenten der erfindungsgemäßen Tinten, sondern stellen nur Zusätze dar, die zur Verbesserung der Lagerfähigkeit, Stabilität und/oder Farbe der Tinten angewandt werden.

Best Available Copy